

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-311897

(43)Date of publication of application : 07.11.2000

(51)Int.Cl.

H01L 21/3205

H01L 21/285

H01L 21/288

H05K 1/09

(21)Application number : 11-118410

(71)Applicant : EBARA CORP

(22)Date of filing : 26.04.1999

(72)Inventor : YOKOTA HIROSHI

(54) METHOD FOR FORMING WIRING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve adhesion between a barrier layer and Cu by forming a wiring metal layer containing a proper amount of additive metal with a specific orientation where a non-metal element and a compound are formed on a barrier layer containing a metal compound that is made of a metal element and the non-metal element and then performing a heat treatment at a specific temperature.

SOLUTION: A barrier layer is formed on the substrate of a semiconductor wafer or the like by a specific method, and a metal nitride is widely used for the barrier layer and its preferably example includes TaN. Although a wiring metal (Cu) layer containing an additive metal with a specific ratio is formed on the barrier layer by the sputtering method or the like, Cu containing a specific amount of additive metal as a target is preferably used in this case. The additive metal with the same or larger tendency for forming a compound with N as Ta is selected. The preferable examples of the additive metal include Ta, Ti, and Hf. A heat-treatment temperature for forming the nitride can be shifted to a low-temperature side by adding a metal for more easily forming a nitride and is preferably 400 to 800° C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-311897

(P2000-311897A)

(43) 公開日 平成12年11月7日 (2000.11.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
H 0 1 L	21/3205	H 0 1 L 21/88	R 4 E 3 5 1
	21/285	21/285	S 4 M 1 0 4
			C 5 F 0 3 3
			P
	21/288	21/288	E
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 4 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-118410

(22) 出願日 平成11年4月26日 (1999.4.26)

(71) 出願人 000000239

株式会社荏原製作所

東京都大田区羽田旭町11番1号

(72) 発明者 横田 洋

神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株式会社荏原総合研究所内

(74) 代理人 100091498

弁理士 渡邊 勇 (外2名)

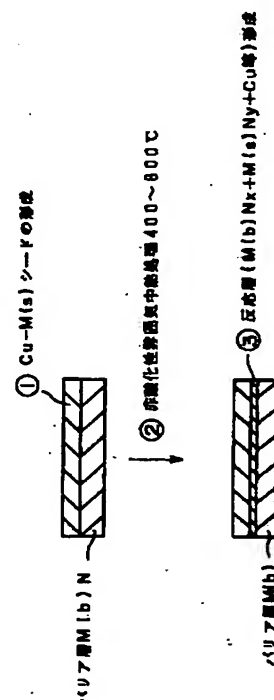
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 配線の形成方法

(57) 【要約】

【課題】 バリア層とCuとの間における密着力の不足を解消し、安定な品質のCu配線形成を行わせるための方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも金属元素と非金属元素からなる金属化合物を含むバリア層上に、該非金属元素と化合物を形成する性向が前記金属元素と同じかそれより高いような添加金属を適当量含む配線金属層を形成し、400～800℃で熱処理を行う。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも金属元素と非金属元素からなる金属化合物を含むバリア層上に、該非金属元素と化合物を形成する性向が前記金属元素と同じかそれより高いような添加金属を適量含む配線金属層を形成し、400～800℃で熱処理を行うことを特徴とする配線の形成方法。

【請求項2】 前記配線金属層を形成した後、これをシード層として電気めっきを行なうことを特徴とする請求項1に記載の配線の形成方法。

【請求項3】 前記金属化合物が、炭化物、窒化物或いはホウ化物であることを特徴とする請求項1に記載の配線の形成方法。

【請求項4】 前記添加金属と前記非金属元素との化合物が良電導性であることを特徴とする請求項1に記載の配線の形成方法。

【請求項5】 前記バリア層がTaNからなり、前記添加金属がTaまたはTiであることを特徴とする請求項1に記載の配線の形成方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、配線の形成方法に関し、特に半導体基板に形成された配線用溝等に銅(Cu)等の金属を充填して配線を形成する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、半導体基板上に配線回路を形成するためには、基板面上にスパッタリング等を用いてAl又はAl合金の成膜を行った後、さらにレジスト等のパターンマスクを用いたケミカルドライエッチングにより膜の不要部分を除去していた。しかしながら、集積度が高くなるにつれて配線が細くなり、電流密度が増加して熱応力や温度上昇を生じるため、ストレスマイグレーションやエレクトロマイグレーションによってAl又はAl合金が希薄化して、ついには断線のおそれが生じる。

【0003】そこで、より低抵抗で信頼性の高いCuが配線材料として注目されているが、従来のAl配線のように、成膜してからパターンニングし、エッチングにより配線を形成することは困難である。そこで、配線用の溝をあらかじめ形成し、化学気相成長(CVD)、スパッタやめっきなどの手法で溝の中を埋め込み、その後表面の余分なCuを化学機械研磨(CMP)で除去して溝配線を形成するダマシン配線等の方法が試みられている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、このようなLSIのCu配線においては、絶縁層とCu配線の間、Cuが絶縁層内に拡散することを防止するためのバリア層が形成される。バリア層はCuとの反応性が低く、良電導性の材料である必要があり、Ta₂N₃, TiN, WN, TaC, TiC, TiCN等が用いられる。

しかし、これらの化合物はCuとの結合力が小さいため、これに直接にめっきを行っても密着力が不十分となり、製造プロセス中において剥離等の欠陥を生成したり、エレクトロマイグレーション耐性の低下を引き起こす大きな要因になっていた。

【0005】また、これまで主にCuの成膜に用いられてきたスパッタリング法では、Cu原子を基板に衝突させながら膜形成を行って比較的密着性のよい膜が得られるので、上記の問題をある程度回避することができていた。しかしながら、配線幅がより小さくなって、スパッタリング法ではステップカバレッジ性が劣るという課題がある。一方、ステップカバレッジ性に優れるCVD法を採用する場合には、上述した密着力不足が大きく問題になってきた。

【0006】本発明は、このようなバリア層とCuとの間における密着力の不足を解消し、安定な品質のCu配線形成を行わせるための方法を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】請求項1に記載の発明は、少なくとも金属元素と非金属元素からなる金属化合物を含むバリア層上に、該非金属元素と化合物を形成する性向が前記金属元素と同じかそれより高いような添加金属を適量含む配線金属層を形成し、400～800℃で熱処理を行うことを特徴とする配線の形成方法である。

【0008】配線金属としては、通常はCu又はその合金を用いる。この方法では、400～800℃で熱処理を行なうことにより、バリア層と配線金属層の互いに隣接する領域において元素の相互拡散及びこれらの間の反応が起きる。すなわち、配線金属層中の添加金属とバリア層の化合物中の非金属元素とが結合し、バリア層中の金属及び添加金属の化合物と配線金属であるCuや添加金属とからなる混合相が境界領域に形成されることにより、バリア層と配線金属層との間の高い密着強度が得られる。

【0009】バリア層は、いわゆるダマシン工程においては、半導体基板上に予め形成した配線用溝の内面に形成する。形成した配線金属層を直接に配線として用いることもできるが、この配線金属層の上にさらに種々の方法で配線金属を付着させて配線を形成してもよい。

【0010】請求項2に記載の発明は、前記配線金属層を形成した後、これをシード層として電気めっきを行なうことを特徴とする請求項1に記載の配線の形成方法である。これにより、バリア層との密着性を確保しつつ、所定厚さの配線層を効率良く形成することができる。

【0011】請求項3に記載の発明は、前記金属化合物が、炭化物、窒化物或いはホウ化物であることを特徴とする請求項1に記載の配線の形成方法である。

【0012】請求項4に記載の発明は、前記添加金属と前記非金属元素との化合物が良電導性であることを特徴

とする請求項1に記載の配線の形成方法である。これにより、境界領域において生成される化合物が配線の抵抗値を上昇させることが防止される。

【0013】請求項5に記載の発明は、前記バリア層がTa₂Nからなり、前記添加金属がTaまたはTiであることを特徴とする請求項1に記載の配線の形成方法である。

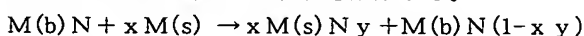
【0014】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態を、図1を参照して説明する。バリア層は、半導体ウエハ等の基板（図示略）上に所定の方法で成膜されて形成されている。バリア層には、金属窒化物が広く用いられており、この実施の形態では、Ta₂Nが用いられている。このバリア層の上に、添加金属を所定の比率で含む配線金属（Cu）層を、例えば、スパッタ法によって形成する。この場合には、ターゲットとして、添加金属を所定量含むCuを用いればよい。

【0015】添加金属としては、Nと化合物を形成する性向がTaと同じかそれより高いものを選択する。各種金属が窒化物を形成する場合の形成しやすさの順位は、WN<MoN<CrN<VN<NbN<Ta₂N<TiN<HfN, ZrN

であるので、添加金属の候補としては、Ta, Ti, Hf, Zr等が挙げられるが、ここでは、Tiを用いた。添加する添加金属の量は、配線金属の抵抗率を $2.0 \mu\Omega\text{-cm}$ 以下に抑えるように添加金属の導電性に応じて定めるが、2%以下とするのが好ましい。

【0016】この状態で、所定の温度と雰囲気中で熱処理を施すことにより、境界領域において元素が相互に拡散し、以下の反応によって、添加金属はバリア層中の化合物から窒素を奪って窒化物を形成する。



ここにおいて、

M(b)：バリア層の金属元素、ここではTa

M(s)：Cuに添加した金属元素、ここではTi

である。その結果、バリア層の化合物中の金属であるTaが還元されて一部低N化合物に戻り、化合物Ta₂Nと金属Cu, Ti, TiN_xが混在する境界層が形成される。境界層は、Tiの仲介により、バリア層とCu層を金属間の結合に近い高い密着強度で結合する。

【0017】このような境界層の構成については、詳しい解析は未だしていないが、TiNとTiを接触させて真空中で加熱した場合、405℃～474℃でTiNからTi側にNが拡散・溶解し、505℃では界面にε-Ti₂Nが形成されることが、低角度XRDで認められていることが報告されている。

【0018】また、Cu-Ti合金膜を加熱し、基板との界面で反応が生じると、Tiが界面に拡散移動してくることも知られている。Cu-Ti合金とTiNが接触する場合も、TiNとの界面でTi₂Nが生成する反応

が生じると、Cu内にTiの濃度勾配ができるため、Cu内のTiも界面に拡散して反応を起こす。このため、微量な添加でも、密着に十分なミグシング層が形成できる。なお、このように、同一金属間でも、約500℃の加熱で窒素の受け渡しにより、反応層を得ることができる。

【0019】熱処理温度については、より窒化物を形成しやすい金属を添加すれば、熱処理温度を低温側に移行させることができ、熱処理温度は400～800℃が好適である。なお、他の金属化合物では、高温安定性が窒化物とほぼ同じかやや劣るため、より置換反応が起こりやすく、同じ方法で密着性の改善を図ることができる。

【0020】また、熱処理により生成する添加金属の化合物は、界面の反応層にのみ存在するため、Cuの導電性に大きな影響を与えることはないが、できるだけ導電性の良いものであることが望ましい。窒化物では、Ti, Ta, Zr, Cr等の遷移金属が、良い導電性を示すため、これらの遷移金属が添加金属として選ばれる。

【0021】なお、配線金属層をCVDによって成膜する場合には、CuのCVD原料ガス中に、添加する金属のCVD原料ガスを混合させ、水素ガスまたは不活性ガスをキャリアガスとして成膜装置内に導入すればよい。

【0022】（実施例1）シリコンウエハ上に厚さ40nmの厚さのバリア層であるTa₂N膜をスパッタ法で成膜した後、その上にCVD法により、以下のような厚さ100nmの配線金属膜をそれぞれ形成して試料を作製した。

① 純Cu膜

② Cuに元素比0.2%のTiを添加したCu合金膜

③ ②の試料を真空中において500℃で30分間熱処理したもの

CuおよびTiのCVD原料はそれぞれ、ヘキサフルオロトリメチルビニルシランCuとTiI₄を用い、水素ガスをキャリアとして、基板温度を200℃として成膜した。

【0023】この3つの試料に、配線金属膜をシード層としてさらに電解めっきを行い、Cuを付着させて膜の厚みを500nmにした。これらの試料について、テープテストによる剥離試験と、Cu層の電気特性の測定を行った。

【0024】剥離テストでは、試料①②では一部剥離が起きたが、③では全く剥離が見られなかった。また、③のCu合金膜では、熱処理前後の抵抗率は、各々 $1.92 \mu\Omega\text{-cm}$ 、 $1.81 \mu\Omega\text{-cm}$ であり、熱処理により導電性の改善も見られた。

【0025】（実施例2）同じく、シリコンウエハ上に50nm厚みのTiN膜をスパッタ法で製膜した後、今度は真空蒸着法により、①純Cuと②Cu-1%Ti合金膜を200nm形成した試料を作成した。これらを真空中で550℃まで急加熱して30分保持した。純Cu

膜では、加熱だけで膜に剥がれが生じたが、Ti添加膜では光沢のある膜を呈し、テープテストでも剥離しないことが確認された。

【0026】

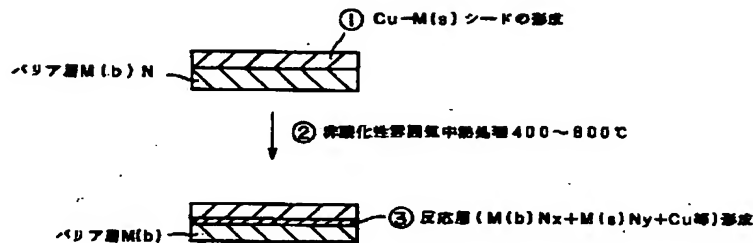
【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、バリア層と配線金属層の間の領域に、化合物と金属の混合相が形成されることにより、バリア層と配線金属層と

の間の高い密着強度が得られる。従って、高い集積度の安定した性能の半導体素子を効率良く製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の方法により形成される配線の1つの実施例の構造を示す断面図である。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl. 7

H05K 1/09

識別記号

F I

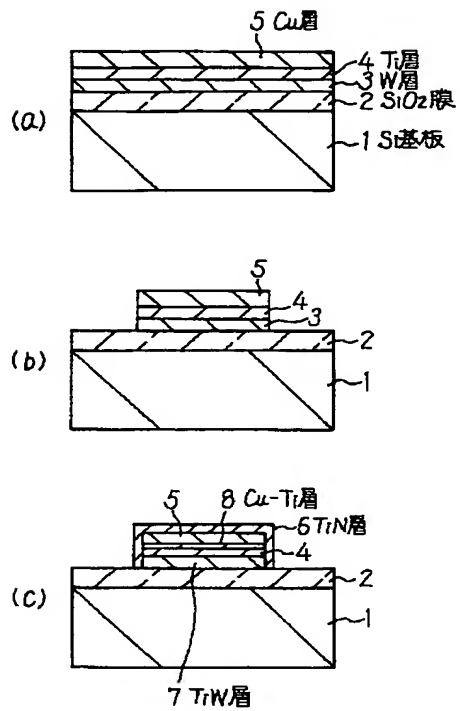
H05K 1/09

テーマコード(参考)

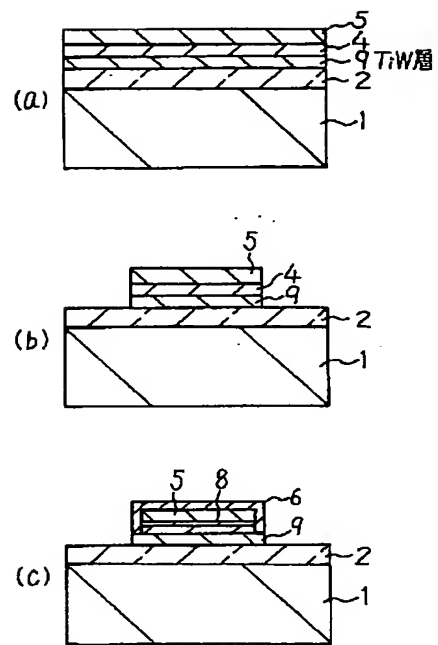
C

Fターム(参考) 4E351 AA06 BB01 BB32 BB33 BB35
 BB36 BB38 CC03 CC06 CC22
 CC25 DD04 DD11 DD28 DD29
 DD37 DD38 EE27 GG02 GG12
 4M104 BB04 BB14 BB17 BB29 BB30
 BB32 DD34 DD37 DD43 DD52
 DD79 DD83 DD86 FF13 FF18
 HH01 HH08 HH14 HH16
 5F033 HH07 HH11 HH12 HH17 HH18
 HH21 HH32 HH33 JJ31 JJ32
 JJ33 JJ36 MM01 PP02 PP03
 PP06 PP15 PP19 PP27 QQ73
 QQ78 QQ85 QQ90 WW03 XX05
 XX09 XX13

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

C 2 3 C 16/34

H 0 1 L 23/12

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 23/12

N